

EXTRAIT DE :

ARCHIVES DE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

t. VII, N° 3. Juillet 1929, p. 148

Sur les spectres d'absorption ultra-violette des
solutions aqueuses des complexes oxaliques du
cobalt trivalent.

PAR

J. KRANIG

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

—
1929
—



Sur les spectres d'absorption ultraviolette des solutions aqueuses des complexes oxaliques du cobalt trivalent.

PAR

J. KRANIG

SOMMAIRE. — INTRODUCTION. — POSITION DU PROBLÈME. — PARTIE EXPÉRIMENTALE : *Préparation ; Technique*. — I. CHLORURE DE COBALTI-HEXAMMINE. — II. CHLORURE DE COBALTI-OXALATO-TÉTAMMINE. — III. COBALTI-DIAMMONIO-DIOXALATE D'AMMONIUM. — IV. COBALTI-TRIOXALATE DE POTASSIUM. — V. BROMURE DE COBALTI-OXALATO-PENTAMMINE. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS
Bibliographie.

RÉSUMÉ

Ce mémoire présente les résultats de l'étude des spectres d'absorption ultra-violette des solutions aqueuses : 1° du *chlorure de cobalti-hexammine*; 2° du *chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine*; 3° du *cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium*; 4° du *cobalti-trioxalate de potassium* et 5° du *bromure de cobalti-oxalato-pentammine* aux dilutions croissantes (pH constant) et du *chlorure de cobalti-hexammine* à dilution constante ($\frac{M}{50}$) en fonction du pH.

On a pu constater que : 1° Pour tous ces composés la loi de BEER ne paraît pas rigoureusement valable dans la région utilisée du spectre ultra-violet; 2° un certain nombre de bandes d'absorption de l'acide oxalique sont reconnaissables dans les spectres d'absorption des complexes oxaliques; 3° la structure des courbes d'absorption des quatre premiers complexes est semblable, avec un décalage vers le rouge quand on passe du chlorure de cobalti-hexammine au cobalti-trioxalate de potassium, tandis que le spectre du bromure de cobalti-oxalato-pentammine (cinquième composé) ne ressemble à aucun des quatre spectres des complexes mentionnés plus haut.

INTRODUCTION

L'étude des spectres d'absorption des composés organiques a donné des renseignements très importants sur la constitution chimique de ces corps. Les belles études de V. HENRI et d'autres

ont montré (1) avec quelle précision on peut savoir d'après les spectres d'absorption la structure des molécules des corps organiques. Inversement, une constitution connue d'un composé chimique permet de prévoir des bandes d'absorption de ce composé.

En chimie minérale les spectres d'absorption sont moins utilisables pour la détermination de la structure des corps. Cependant dans ces dernières années les recherches spectrophotométriques sur les corps simples ont donné des résultats inattendus et extrêmement intéressants. Parmi les recherches ayant un intérêt particulier on peut citer celles de H. VON HALBAN sur l'acide nitrique.

Quand on passe des composés simples aux composés ayant une constitution plus compliquée, par exemple aux complexes métalliques, la détermination de la constitution d'après les spectres d'absorption devient presque impossible. Il faut se rappeler que la chimie minérale est la chimie des équilibres, où les réactions se produisent instantanément. C'est pourquoi un faible changement des conditions d'expérience (telles que la concentration et la température) provoque une transformation chimique, par conséquent le changement des propriétés optiques.

Nos connaissances actuelles sur les spectres d'absorption des complexes minéraux sont encore insuffisantes pour qu'on puisse dire quelque chose sur la constitution chimique de ces composés. Les recherches de MM. G. URBAIN et Y. SHIBATA (2), R. LUTHER et A. NIKOLOPULOS (3), Y. SHIBATA (4) et LIFSCHITZ et ROSENBOHM (5) sur les complexes minéraux ont cependant permis de trouver quelques règles générales sur les spectres d'absorption des complexes.

Dans un travail récent (6) nous avons étudié les spectres d'absorption dans le visible des solutions de chlorure de cobalti-hexammine et des composés dérivant de celui-ci par substitution des groupements oxaliques aux molécules d'ammoniac. En examinant les courbes d'absorption de ces spectres, nous avons trouvé que le déplacement des maxima et des minima des bandes d'absorption vers le rouge est d'autant plus accentué qu'il y a plus de molécules d'ammoniac substituées.

L'introduction de ces groupements dans l'ion cobalti-hexammonié ne provoque pas seulement le déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (effet bathochrome), mais elle aug-

mente au même temps le pouvoir absorbant des complexes oxaliques (effet hyperchrome). Il est encore important de remarquer que la stabilité des complexes oxaliques diminue quand on passe du chlorure de cobalti-hexammine au cobalti-trioxalate de potassium.

Ceci nous a amené à reprendre une étude systématique des spectres d'absorption dans l'ultraviolet des complexes mentionnés plus haut, en employant la technique de spectrophotométrie ultra-violette de M. F. VLÈS (7).

Cette méthode est basée sur la diaphragmation rectangulaire de la lentille du collimateur d'un spectrographe et la recherche de l'égalité du noircissement photographique produit par deux faisceaux lumineux, l'un étalon, l'autre absorbé, pour des régions spectrales de même λ , dans les conditions de la règle classique de BOUASSE-HARTMANN.

POSITION DU PROBLÈME

On sait que les métaux donnant des complexes parfaits peuvent être liés aux groupements négatifs de deux façons.

Ces groupements peuvent se trouver à l'intérieur ou à l'extérieur du complexe. Dans le premier cas nous avons affaire à un groupement dont les propriétés analytiques sont dissimulées aux réactifs habituels, c'est-à-dire non ionisable dans les conditions habituelles ; dans le deuxième cas, il est ionisable. Cette manière d'envisager des groupements est connue depuis longtemps. La systématique de l'hexacoordination de WERNER a donné une belle confirmation de ce phénomène.

Les questions que nous allons poser dans ce travail sont les suivantes :

- 1° Vérifier la validité de la loi de Beer.
- 2° Étudier les spectres d'absorption en fonction du pH.
- 3° Établir la loi de déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (effet bathochrome).
- 5° Trouver d'après les spectres d'absorption la position du bromure de cobalti-oxalato-pentammine dans la série des complexes oxaliques dérivant de cobalti-hexammine.
- 6° Reconnaître les bandes d'absorption de l'acide oxalique dans les complexes oxaliques du cobalt.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparations.

Les composés que nous étudierons dans ce travail sont les suivants :

- 1^o Chlorure de cobalti-hexammine;
 $[\text{Co} (\text{NH}^3)^6] \text{Cl}^3.$
- 2^o Chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine;
 $[\text{Co} (\text{NH}^3)^4 \text{C}^2 \text{O}^4] \text{Cl}.$
- 3^o Cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium;
 $[\text{Co} (\text{NH}^3)^2 (\text{C}^2 \text{O}^4)^2] \text{NH}^4.$
- 4^o Cobalti-trioxalate de potassium;
 $[\text{Co} (\text{C}^2 \text{O}^4)^3] \text{K}^3.$
- 5^o Bromure de cobalti-oxalato-pentammine;
 $[\text{Co} (\text{NH}^3)^5 \text{C}^2 \text{O}^4] \text{Br}.$

Ces cinq sels ont été préparés respectivement d'après les modes opératoires de KLOBB (9), de JOERGENSEN (10), de RIESENFELD et KLEMENT (11), de SOERENSEN (12) et de JOERGENSEN (13).

Leur pureté a été vérifiée par l'analyse des fractions de plusieurs recristallisations.

TECHNIQUE. — Dans cette étude, nous avons employé à l'Institut de Physique biologique de Strasbourg le spectrographe pour l'ultraviolet transformé en spectrophotomètre, construit par PELLIN (Paris) (7). La dispersion donnée par ce spectrographe est de 175 millimètres pour la région du spectre comprise entre λ 213 et 579. Le châssis photographique utilise des plaques 6×24 (étiquette bleue Lumière) courbées pour épouser la diacaustique, et sur lesquelles se placent côte à côte par paire 22 spectres de 0 cm. 15 de haut.

Comme source lumineuse nous avons utilisé un arc au Hg GALLOIS de 3 ampères, 90 volts, dont l'image est projetée sur la fente du spectrographe par une lentille de condensation, à travers une cuve de la substance à étudier. La cuve utilisée est une cuve d'une épaisseur de 1 centimètre avec joues en quartz.

Les 22 spectres sont pris en deux séries entrecroisées, les 11 spectres impairs avec la solution étudiée placée devant la

fente du spectrographe, les 11 spectres pairs, servant d'étalons, avec le solvant seul dans une cuve équivalente à la précédente. Les deux séries de spectres sont faites avec le même temps de pose (3 secondes déterminées au métronome), mais avec des caractéristiques photométriques variant en sens inverse : la surface du diaphragme croît dans une série, tandis qu'elle va en décroissant dans l'autre.

Sur le cliché terminé on cherche à pointer dans une région spectrale déterminée que l'on suit à travers la série des 22 spectres, pour quelle paire de spectres se fait l'égalité de noircissement entre les régions adjacentes homologues. L'observation se fait directement avec l'œil, sur un « négatoscope » à verre dépoli éclairé par dessous, en pointant à la plume sur le cliché, et en s'aidant au besoin d'une loupe. L'égalité peut ne pas être exactement réalisée, et on doit alors interpoler entre 2 paires voisines(7).

Sur les courbes des figures se trouvant dans le texte de ce mémoire, les ordonnées donnent les constantes d'absorption (K) ou leurs logarithmes, en fonction du λ (longueur d'ondes) ¹.

I. — CHLORURE DE COBALTI-HEXAMMINE

Les spectres d'absorption de ce complexe ont été étudiés pour la première fois par LUTHER et NICOLOPULOS (3) dans le visible et par URBAIN et SHIBATA (2) dans l'ultraviolet d'une façon qualitative.

La technique dont nous disposons nous permet d'étudier ces spectres quantitativement. Dans ces conditions le spectre du chlorure de cobalti-hexammine se présente, dans l'intervalle du spectre ultra-violet, comme formé d'une bande (B) ayant son maximum vers λ 340 et d'un contrefort vers λ 305 ². Vers λ 250 (bandes C), la courbe monte rapidement, vers un sommet qui, pour la dilution $\frac{M}{400}$, est déjà au-dessous de λ 240.

La constante K a été calculée d'après la formule suivante : $K = \frac{\text{Col } I/I_0}{Cl}$, dans laquelle I_0 indique l'intensité de la lumière à l'entrée de la cuve, I à la sortie de celle-ci, pour une radiation de λ considéré; C = concentration en mol.-gramme par litre; l = épaisseur en centimètre.

² Les bandes d'absorption se correspondant d'un sel à l'autre, nous les désignons dans la suite par des lettres majuscules A, B, C en allant du rouge vers l'ultra-violet. Pour les contreforts se trouvant aux environs des bandes, nous les désignerons par les lettres minuscules.

En examinant les courbes d'absorption aux dilutions croissantes (fig. 1), on voit que la constante d'absorption (loi de BEER) croît avec la dilution. Ainsi la loi de BEER n'est pas rigoureusement valable dans toute l'échelle spectrale pour le chlorure de cobalti-hexammine.

En mesurant le pH des solutions de ce composé aux concentrations différentes, on constate qu'il varie très peu (de pH 7,2 à pH 7,5).

Cet écart de la loi de BEER pourrait être attribué à une dissociation du chlorure de cobalti-hexammine : Dans les solutions

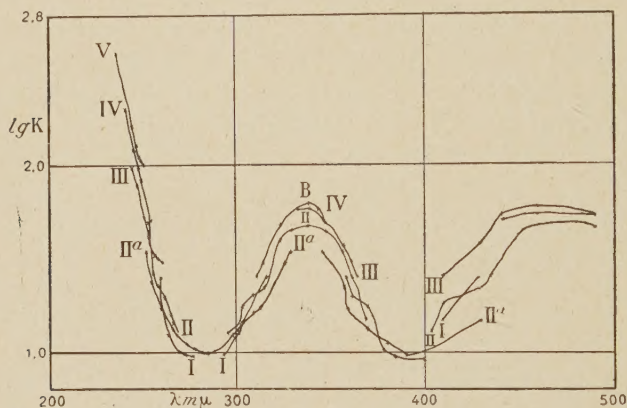


FIG. 1. — Chlorure de cobalti-hexammine. Colog. I/I. de 0,25 à 1,0 (excepté II^a de 0,1 à 0,7). I = M/25 ; II^a = M/50 ; II = M/50 ; III = M/100 ; IV = M/200 ; V = M/400.

concentrées nous avons la molécule indissociée $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}^3$ et ses ions; à mesure que la dilution augmente, les molécules indissociées donnent encore des produits de dissociation, correspondant à peu près au même pH, mais absorbant plus fortement qu'e les. Par la dissociation partielle on obtient une série d'ions complexes, tels que $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}^{2*}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}^{**}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{***}$.

Un examen de plus près des courbes d'absorption montre que la variation d'absorption ne porte pas sur toutes les régions de la courbe de la même façon : les maxima d'absorption ont une influence plus considérable que les minima ¹. Dans certains

¹ Ceci est bien connu : l'écart absolu est plus grand sur les sommets, mais au point de vue relatif, c'est à peu près identique.

endroits les courbes d'absorption sont presque identiques à la superposition.

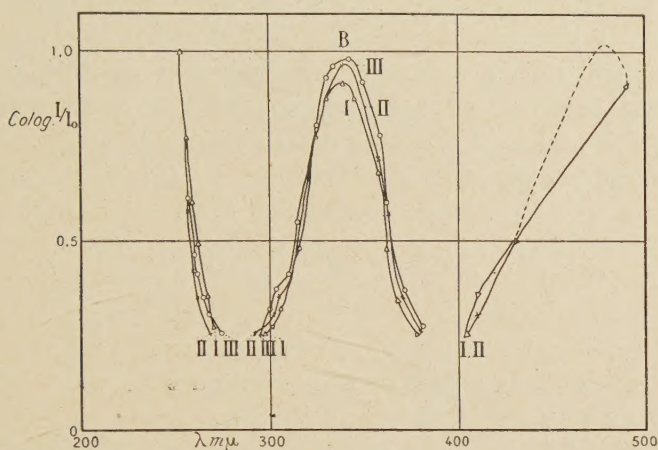


FIG. 2. — Chlorure de cobalti-hexammine, M/50. Colog. I/I_0 de 0,25 à 1,0 ; épaisseur, 1 cm. I = pH 1,0 ; II = pH 3,8 ; III = pH 5,2.

Nous avons en outre étudié les spectres d'absorption du chlorure de cobalti-hexammine à la dilution $\frac{M}{50}$ en fonction du pH.

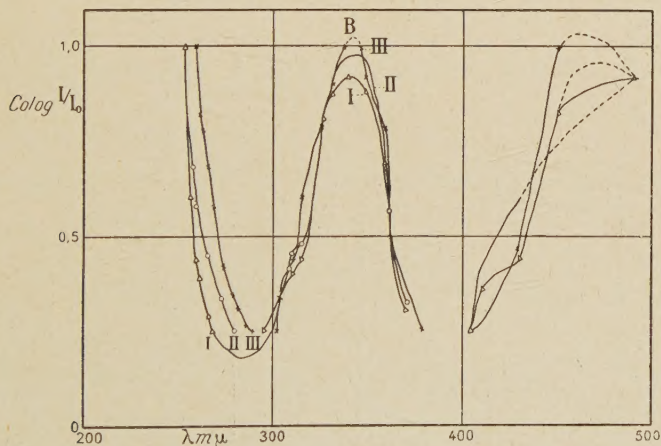


FIG. 3. — Chlorure de cobalti-hexammine, M/50. Colog. I/I_0 de 0,25 à 1,0 ; épaisseur, 1 cm. I = pH 7,2 ; II = pH 10,3 ; III = pH 13,0.

Les figures 2 et 3 représentent les courbes d'absorption obtenues avec les solutions ayant un pH différent. Pour l'obtention

des solutions ayant le pH au-dessous de 7, nous avons ajouté à la solution neutre de l'acide chlorhydrique et pour les solutions ayant le pH plus élevé que 7, nous avons ajouté de la soude. Les mesures du pH ont été faites aux indicateurs.

En examinant ces courbes d'absorption on constate que dans certaines régions spectrales la variation d'absorption en fonction du pH est très faible dans un grand intervalle de pH. Dans les recherches sur l'absorption en fonction du pH (14) qui ont porté, il est vrai, sur des molécules organiques, on n'a pas trouvé jusqu'à présent de corps qui donnent sur une échelle de pH aussi étendue des spectres d'absorption aussi superposables que le chlorure de cobalti-hexanimine. Seuls des corps minéraux (acide nitrique entre pH6 et pH13) ont montré des zones de constance assez étendue. De ce point de vue le chlorure de cobalti-hexammine a un intérêt tout à fait particulier.

Le tableau I donne des indications sur la variation des rapports d'absorption ($\varphi_1 = \frac{340}{260}$ et $\varphi_2 = \frac{340}{490}$) du chlorure de cobalti-hexammine.

TABEAU I

Chlorure de cobalti-hexammine $\frac{M}{50}$, cuve 1 centimètre d'épaisseur.

pH	Col. I/I_0 λ 340	Col. I/I_0 λ 260	Col. I/I_0 λ 490	$\varphi_1 = \frac{340}{260}$	$\varphi_2 = \frac{340}{490}$
1,0	0,92	0,52	0,92	1,78	1,0
3,8	0,97	0,38	0,92	2,55	1,05
5,2	0,98	0,43	0,93	2,27	1,08
7,2	0,92	0,42	0,92	2,18	1,0
9,2	0,94	0,69	0,90	1,36	1,04
10,3	0,97	0,60	0,90	1,61	1,07
13,0	1,00	0,90	0,95	1,11	1,05

L'étude du rapport $\varphi_1 = 340/260$ (tableau I) montre que la courbe (fig. 4) en fonction du pH a une sinuosité entre pH 1 et pH 7,2; après pH = 7,2 elle descend rapidement. La structure de la courbe entre pH 1 et pH 13 est interprétable par la considération des huit constituants absorbants que l'on sait exister dans le système : d'une part la molécule indissociée $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}^3$ et ses trois ions, et d'autre part, aux forts pH, la molécule indissociée $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH}^3)$ et ses trois ions, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})^{2*}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})^{**}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{***}$.

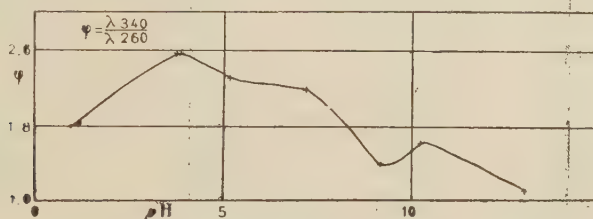


FIG. 4. — Chlorure de cobalti-hexammine, M/50. Rapport $\varphi_1 = f(\text{pH})$.

Quant au rapport $\varphi_2 = 340/490$ (tableau I) il est presque constant dans l'intervalle du pH 1 et pH 13 (fig. 5).

Autrement dit, la variation du pH n'a qu'une influence négligeable sur la structure de la bande B, mais en a une sur les relations de la bande B et de la bande C ¹. Ce sont les valences susceptibles de s'ioniser de façon différente vis-à-vis des acides et de la soude, qui sont supportées par la bande C.

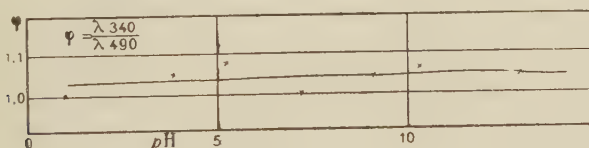


FIG. 5. — Chlorure de cobalti-hexammine, M/50. Rapport $\varphi_2 = f(\text{pH})$.

II. — CHLORURE DE COBALTI-OXALATO-TÉTRAMMINE

Les premières données sur les spectres d'absorption de ce complexe se trouvent dans les mémoires de G. URBAIN et SHIBATA (2).

¹ D'après l'opinion de Y. SHIBATA (4) la bande A (dans le visible) est due à l'atome de cobalt et les bandes B et C doivent appartenir aux autres atomes métalloïdes qui sont en connection immédiate avec l'atome de cobalt.

Dans ce travail nous avons repris l'étude des spectres d'absorption de ce complexe en vue d'examiner les courbes d'absorption de plus près. Comme nous le montre la figure 6, la structure des courbes d'absorption du chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine est la même que celle du chlorure de cobalti-hexammine. La bande B est déplacée vers le rouge ayant son maximum à λ 360 environ. Les solutions diluées montrent en outre deux contreforts plus ou moins apparents sur λ 260 (c_1) et λ 282 (c_2).

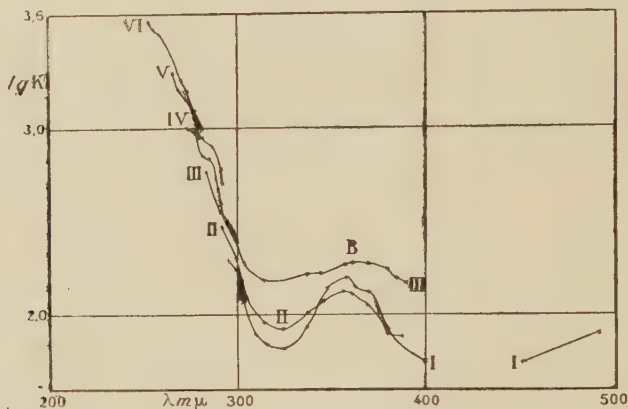


FIG. 6. — Chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine. Colog. $1/gK$ de 0,25 à 1,0. I = M/200; II = M/300; III = M/600; IV = M/1000; V = M/2000; VI = M/4000.

En comparant les courbes d'absorption aux dilutions différentes, on constate que la loi de BEER n'est pas rigoureusement valable, comme dans le cas du chlorure de cobalti-hexammine.

Cet écart peut être expliqué de la manière précédente et c'est pourquoi nous n'insistons pas ici sur ce phénomène. Des mesures du pH montrent que cette valeur varie très peu quand on dilue la solution dix fois environ (pH 7,0 — pH 7,2).

III. — COBALTI-DIAMMONIO-DIOXALATE D'AMMONIUM

Ce composé n'avait jamais été étudié spectrophotométriquement dans l'ultra-violet. Dans un travail récent (6) en étudiant ce composé dans le visible nous avons trouvé qu'il se place spectralement entre le chlorure de cobalti-oxalato-tétrammine et le cobalti-trioxalate de potassium. Le spectre de cobalti-

diammonio-dioxalate d'ammonium dans l'ultraviolet du même type que ceux des complexes étudiés plus haut avec un décalage vers le rouge. La bande B se trouve vers λ 380 et deux contreforts se placent vers λ 262 (c_1) et λ 282 (c_2) (fig. 7).

Tout ce que nous avons dit relativement à la loi de BEER des complexes étudiés plus haut est valable aussi pour le cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium (le pH varie de 7,1 à 7,3).

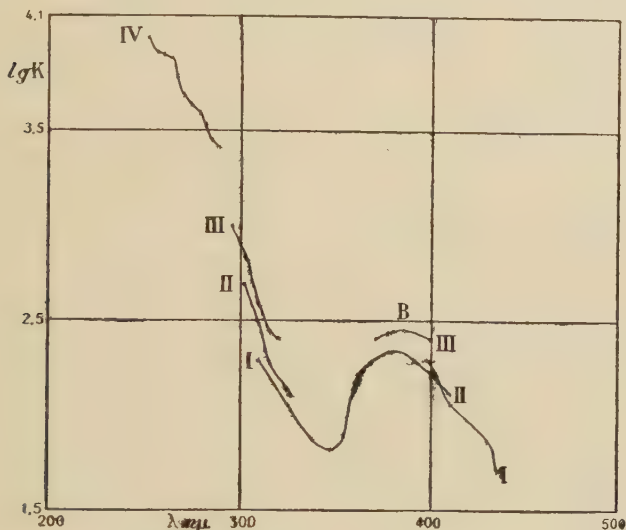


Fig. 7. — Cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium. Colog. I/l. de 0,25 à 1,6.
I = M/200 ; II = M/500 ; III = M/1.000 ; IV = M/10.000.

IV. — COBALTI-TRIOXALATE DE POTASSIUM

Ce composé est le terme supérieur de la série des complexes oxaliques du cobalt, dérivé de l'ion cobalti-hexammonié dans lequel six molécules d'ammoniac ont été remplacées par trois groupements oxaliques. On trouve des renseignements spectrophotométriques sur ce complexe dans le mémoire de LIFSCHITZ et ROSENBOHM (5). En examinant les spectres d'absorption ultraviolette du cobalti-trioxalate de potassium on observe une bande d'absorption (B) vers λ 420 et trois contreforts vers λ 260 (c_1), λ 280 (c_2) et λ 390 (b_1). La bande C a un sommet vers λ 240.

Cette deuxième bande (C) se prolonge sur λ 220-250 environ (fig. 8), on en voit seulement la moitié.

En sachant que le cobalti-trioxalate de potassium se décompose à la lumière ultraviolette (15), nous avons fait deux séries des poses (à la concentration $\frac{M}{200}$) en commençant une première fois par le sommet des bandes, et une seconde fois par leurs bases. Cette façon d'opérer a permis de constater que les spectres

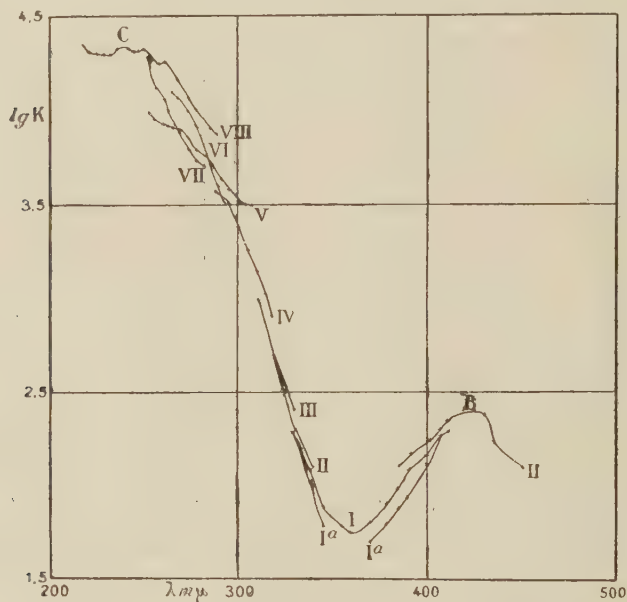


Fig. 8. — Cobalti-trioxalate de potassium. Colog. I/I. de 0,25 à 1,0 (excepté I, de 0,1 à 0,7). I = M/200 ; Ia = M/200 ; III = M/1.000 ; IV = M/4.000 ; V = M/10.000 ; VI = M/13.000 ; VII = M/20.000 ; VIII = M/30.000.

d'absorption ainsi obtenus ne sont pas superposables (I et Ia). Ce décalage provient vraisemblablement de la décomposition du cobalti-trioxalate de potassium sous l'action de l'ultraviolet. Il convient de remarquer que la vérification de la loi de BEER devient ici plus difficile, parce que dans les écarts entrent encore les facteurs de décomposition chimique.

Les mesures du pH ont montré qu'il ne varie pas beaucoup (de pH 6,9 à pH 7,3).

V. — BROMURE DE COBALTI-OXALATO-PENTAMMINE

Du point de vue de la structure, ce composé présente un intérêt particulier. C'est un complexe dans lequel la coordination du cobalt dépasse six.

L'ion complexe pentammonié disposant seulement d'une position pour un groupement monovalent est occupé par un groupement oxalique bivalent. On suppose que seulement la moitié de groupement oxalique est à l'intérieur du complexe, mais les

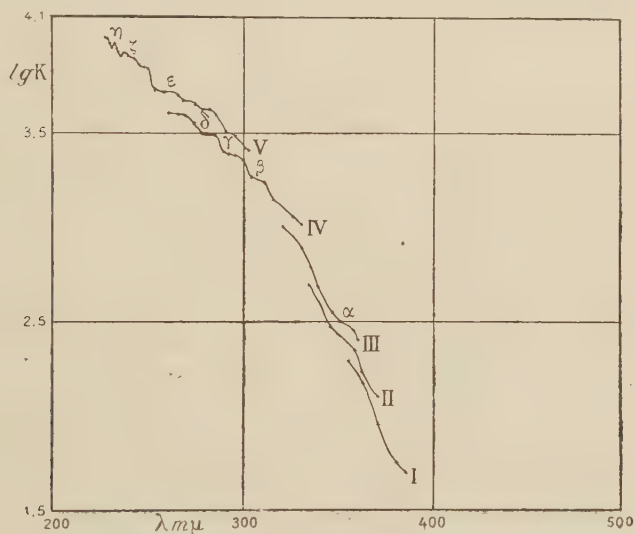


FIG. 9. — Bromure de cobalti-oxalato-pentammine. Colog. I/I_0 de 0,25 à 1,0. I = $M/200$; II = $M/500$; III = $M/1.000$; IV = $M/4.000$; V = $M/10.000$.

réactions analytiques montrent que l'ion oxalique est complètement dissimulé aux réactifs habituels.

Ceci nous a amené à étudier spectrophotométriquement l'ion cobalti-oxalato-pentammonié au point de vue de sa position dans la série des complexes oxaliques du cobalt.

Comme nous montrent les figures 9 et 9a, le spectre de bromure de cobalti-oxalato-pentammine se présente comme formé d'une grande bande progressive allant depuis λ 400 jusqu'à la fin de l'ultraviolet utilisable (λ 210), décomposable en une série de contreforts successifs, qui sont les suivants : α .. λ 355, β ... λ 308, γ ... λ 292, δ .. λ 280, ϵ .. λ 260, ζ ... λ 236, η .. λ 231, θ < λ 228. La structure générale des spectres d'absorption de ce complexe ne

ressemble à aucun de ces quatre spectres des complexes étudiés plus haut. En comparant le spectre du bromure de cobalti-oxalato-pentammine au spectre de l'acide oxalique, on trouve des bandes d'absorption communes; telles sont les bandes aux environs de : λ 280 (φ) et λ 260 (ε). Le pH (7,3) reste constant pour toutes les dilutions, mais malgré tout la loi de BEER se trouve en défaut. (fig. 9 et 9 a).

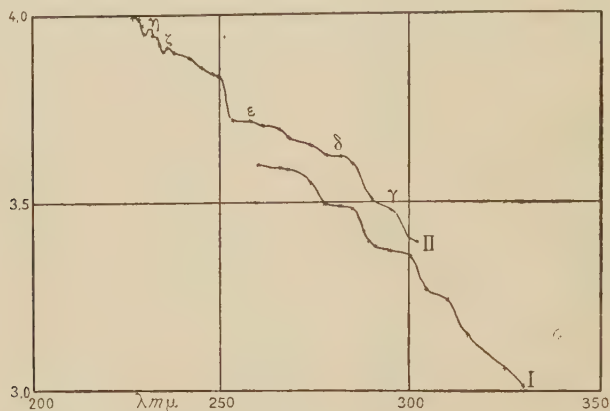


FIG. 9^a. — Bromure de cobalti-oxalato-pentammine. I = M/4.000; II = M/10.000.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Comme nous l'a montré l'étude des spectres d'absorption des solutions des complexes indiqués dans ce mémoire, la loi de BEER ne paraît pas rigoureusement valable dans la région utilisée du spectre ultraviolet. Ces écarts ne peuvent probablement pas être attribués aux changements du pH des solutions parce que cette valeur ne varie pas beaucoup en diluant. La seule explication vraisemblable peut être donnée à partir d'un phénomène de la dissociation progressive de la solution en ions d'absorption différents. Le tableau II montre que le maximum de la bande B se déplace vers le rouge. En utilisant la formule de VLÈS $\mu = f(\lambda)$, applicable pour certains composés organiques, on voit (fig. 10) que pour les complexes contenant l'ammoniac, elle donne une droite, mais le cobalti-trioxalate de potassium ne se trouve déjà plus sur cette droite (fig. 10).

Dans cette formule μ correspond au logarithme du poids moléculaire. On doit obtenir une droite en fonction du λ (pour les

corps organiques). Dans le cas actuel nous n'avons pas pris le logarithme du poids moléculaire, mais celui de l'ion complexe absorbant parce que les ions simples n'absorbent pas la lumière ultraviolette.

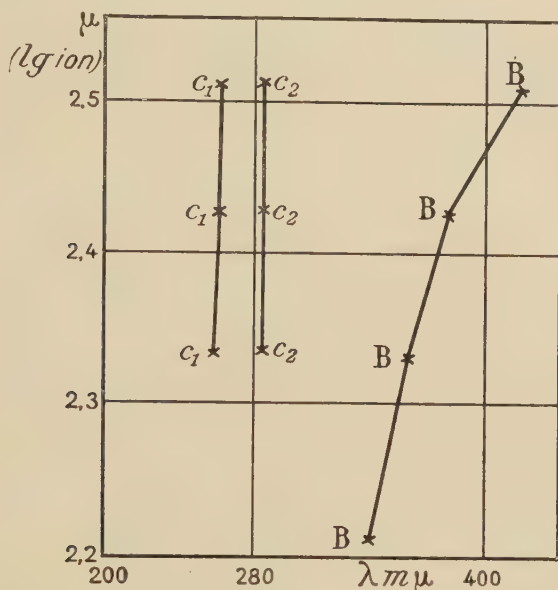


FIG. 10. $\mu = f(\lambda)$.

Le tableau II donne encore quelques renseignements sur les bandes d'absorptions de l'acide oxalique. En comparant les bandes d'absorption de l'acide oxalique données dans le tableau IV avec celles des complexes oxaliques du tableau II, on constate qu'il y a des bandes (contreforts) communes vers λ 260 (c_1) et λ 282 (c_2). Les autres contreforts de ces complexes ont les longueurs d'onde plus élevées que l'acide oxalique, et c'est pourquoi ils appartiennent peut-être au cobalt.

TABLEAU II

SUBSTANCE	pH	en λ					Log. de la concentration de l'ion
		B	b ₁	b ₂	c ₁	c ₂	
[Co (NH ₃) ₆]Cl ³ . . .	7,2 — 7,5	340	305	—	—	—	2,21
[Co (NH ₃) ₄ C ² O ₄]Cl . .	7,0 — 7,2	360		380	260	285	2,33
[Co (NH ₃) ₂ C ² O ₄] ₂ NH ⁴ .	7,3	380		400	260	280	2,43
[Co (C ² O ₄) ₃]K ³ . . .	6,9 — 7,3	420	390		260	282	2,51

TABLEAU III

	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ
[Co (NH ₃) ₅ C ² O ₄]Br . .	355	308	292	280	260	236	231	228

TABLEAU IV ¹

à pH 0

C ² O ₄ H ²	260,	275,	284
--	------	------	-----

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le spectre du bromure de cobalti-oxalato-pentammine prend une position extraordinaire dans la série des complexes oxaliques. Des contreforts du spectre d'absorption de ce complexe donnés dans le tableau III sont extrêmement intéressants à remarquer ceux, qui se trouvent vers λ 260 (ϵ) et λ 280 (δ), parce qu'ils correspondent aux bandes d'absorption de l'acide oxalique.

Les recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de M. le Professeur VLÈS, à la Faculté des Sciences de Strasbourg. Les composés pour cette étude ont été préparés au laboratoire de M. le Professeur URBAIN, à la Faculté des Sciences de Paris.

Je tiens à exprimer ici à M. le Professeur VLÈS mes remerciements de l'aide aimable et des conseils qu'il m'a prodigués.

¹. D'après les données de F. VLÈS et M. GEX (8).

BIBLIOGRAPHIE

1. V. HENRI. — *Photochimie*, 1919, p. 95-96.
 2. G. URBAIN et Y. SHIBATA. — *Compt. Rendus*, t. CLVII, 1913, p. 593.
 3. R. LUTHER und A. NIKOLOPULOS. — *Ztschr. f. phys., Chemie*, t. LXXXII, 1913, p. 361-378.
 4. Y. SHIBATA. — *Journ. of the college of science*, Imp. Univer. Tokyo, vol. 37, art. 2 (1915).
 5. I. LIFSCHITZ und ROSENBOHM. — *Ztschr. f. wissens. Photogr., Photo-phys. und Photochemie*, t. XIX, p. 198-214.
 6. I. KRANIG. — Thèse de doctorat de l'Université de Paris, 1928.
 7. F. VLÈS. — *Arch. Phys. Biol.*, Août 1925, IV, n° 3, p. 221.
 8. F. VLÈS et M. GEX. — *Ibid.*, avril 1926, V, n° 1, p. 62.
 9. KLOBB. — *Bull. soc. Chim.* (3), t. XXV, 1901, p. 1022.
 10. JOERGENSEN. — *Ztschr. f. anorg. Chem.*, t. XI, 1896, p. 429.
 11. RIESENFELD und KLEMENT. — *Ibid.*, t. CXXIV, 1922, p. 1-24.
 12. SOERENSEN. — *Ibid.*, t. XI, 1896, p. 1.
 13. JOERGENSEN. — *Ibid.*, t. XI, 1896, p. 425.
 14. F. VLÈS et M. GEX. — *Arch. Phys. Biol.*, V., 1, 1926, p. 69-74.
SIEGLER-SORU. — *Ibid.*, V, 4, 1927, p. 237-244.
F. VLÈS et M. GEX. — *Ibid.*, V, 1, 81.
 15. VRANEK. — *Ztschr. f. Elektrochem.*, XXVIII, 1918, p. 326-351.
JAEGER et BERGER. — *Koninkl. Acad. von Wentensch. Amsterdam Visck en Natk.* Alf. XXIX, 1920, p. 18-28.
-

MAYENNE, IMPRIMERIE FLOCH.

